

11000 U.S. PTO
10/001994
12/05/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Hyeong-gon NOH et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Filed: December 5, 2001

Examiner: Unassigned

For: POLYMERIC GEL ELECTROLYTE, LITHIUM BATTERY USING THE SAME, AND
METHODS OF MANUFACTURING THE ELECTROLYTE AND THE LITHIUM BATTERY

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No. 2001-669

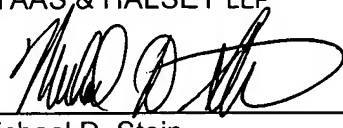
Filed: January 5, 2001

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By:


Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: December 5, 2001

700 11th Street, N.W., Ste. 500
Washington, D.C. 20001
(202) 434-1500

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

J1000 U.S. PTO

10/001994



12/05/01

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 669 호
Application Number

출원년월일 : 2001년 01월 05일
Date of Application

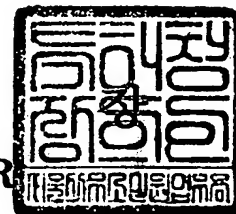
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2001 년 04 월 03 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2001.01.05
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	리튬 2차 전지 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	Lithium secondary battery and preparing method thereof
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	노형곤
【성명의 영문표기】	NOH,Hyung Gon
【주민등록번호】	660627-1000617
【우편번호】	110-210
【주소】	서울특별시 종로구 화동 29번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김기호
【성명의 영문표기】	KIM,Ki Ho
【주민등록번호】	611116-1053112
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

19 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

16 항 621,000 원

【합계】

650,000 원

【첨부서류】

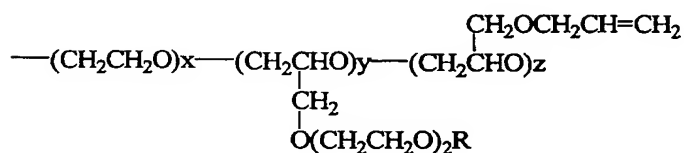
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재되어 있는 세퍼레이터를 구비하고 있는 리튬 2차 전지에 있어서, 상기 세퍼레이터가 망목 구조를 갖는 절연성 수지 쉬트로서 상기 망목 구조내로 유지된 겔 상태의 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 함유 쉬트이고, 상기 고분자 전해질이 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머, 화학식 2로 표시되는 가교제의 공중합체, 및 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액으로 이루어진 전구체를 중합한 겔상의 고분자 전해질인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지를 제공한다.

〈화학식 1〉



〈화학식 2〉



상기 식에서, x는 0.1 내지 0.6, y는 0.1 내지 0.8, z는 0.1 내지 0.8이며, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n은 3 내지 30의 수이다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 2차 전지 및 그 제조방법{Lithium secondary battery and preparing method thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 5의 리튬 2차 전지에 대한 표준 충,방전 그래프이다(4.2V - 2.75V 컷 오프, CC-CV).

도 2는 본 발명의 실시예 1의 리튬 2차 전지에 대한 율별 방전 성능을 나타낸 그래프이다(4.2V - 2.75V 컷 오프, CC-CV).

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 리튬 2차 전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 전지내 중합반응에 따라 형성된 겔 형태의 고분자 전해질을 포함하고 있는 세퍼레이터를 이용하여 전극과 전해질간의 계면에서의 저항이 줄어들고 캐소드와 애노드간의 이온 전도가 원활하게 이루어짐으로써 고율 충방전 특성이 개선된 리튬 2차 전지와 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<4> 리튬 2차 전지는 전해질로서 액체 전해질이나 고체 전해질 특히, 고분자 전해질이 사용된다. 그중에서도 고분자 전해질을 채용하는 리튬 2차 전지는 전해액 누출에 의하여 기기가 손상될 우려가 없고 전해질자체가 세퍼레이터 역할을 다하기 때문에 전지의 소형

화를 도모할 수 있고 고에너지 밀도로 종래에는 없는 편리성이 높은 전지로 사용가능하다. 이러한 장점으로 인하여 휴대용 전자기기의 구동 전원이나 메모리 백업 전원으로서 주목받고 있다.

<5> 세퍼레이터로서 고분자 전해질을 채용하고 있는 리튬 2차 전지에 대한 구체적인 일 실시예가 미국 특허 제5,952,126호에 개시되어 있다. 이 특허 내용에 의하면, 고분자 전해질은 N-이소프로필아크릴 아미드와 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트의 공중합반응에 의하여 형성된 고분자 매트릭스와 전해액으로 구성되며, 이를 필름 형태로 만들어 캐소드와 애노드 사이에 개재시킨다. 또는 상기 N-이소프로필아크릴 아미드와 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트를 함유하는 고분자 매트릭스 형성용 조성물을 전극 제조시 부가하기도 한다.

<6> 그런데, 이러한 리튬 2차 전지는 제조하는 과정이 복잡하고 어렵고 전해액 함량이 적어 캐소드와 애노드간의 이온 전도성이 저하되고 이로 인하여 고율 충방전 특성 등의 전지 성능이 만족할 만한 수준에 이르지 못하는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 고율 충방전 특성이 개선된 리튬 2차 전지를 제공하는 것이다.

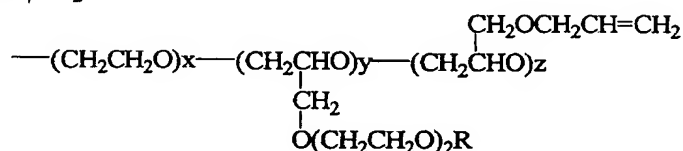
<8> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 리튬 2차 전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<9> 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명은,

- <10> 캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재되어 있는 세퍼레이터를 구비하고 있는 리튬 2차 전지에 있어서,
- <11> 상기 세퍼레이터가 망목 구조를 갖는 절연성 수지 쉬트로서 상기 망목 구조내로 유지된 겔 상태의 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 함유 쉬트이고,
- <12> 상기 고분자 전해질이 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머, 화학식 2로 표시되는 가교제의 공중합체, 및 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액으로 이루어진 전구체를 중합한 겔상의 고분자 전해질인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지를 제공한다.

<13> 【화학식 1】



<14> 【화학식 2】



- <15> 상기 식에서, x는 0.1 내지 0.6, y는 0.1 내지 0.8, z는 0.1 내지 0.8이며, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n은 3 내지 30의 수이다.
- <16> 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은
- <17> (a) 캐소드와 애노드 사이에 망목 구조를 하는 절연성 수지 쉬트를 삽입하여 전극 구조체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣는 단계;
- <18> (b) 전극 구조체가 수납된 전지 케이스내에, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머, 상기 화학식 2로 표시되는 가교제, 및 리튬염과 용매로 이루어진 전해액을

포함하는 고분자 전해질 전구체를 주입하여 상기 망목 구조의 절연성 수지 쉬트내에 고분자 전해질 전구체를 함침시키는 단계; 및

<19> (c) 상기 (b) 단계로부터 얻어진 결과물을 열중합하여 겔상의 고분자 전해질을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제조방법을 제공한다.

<20> 본 발명에 따른 리튬 2차 전지 및 그 제조방법에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머는 그 분자량이 5,000 내지 2,000,000이며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 2 내지 10중량% 포함되는 것이 바람직하다.

<21> 본 발명에 따른 리튬 2차 전지 및 그 제조방법에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 그 분자량이 100 내지 500,000이며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 0.01 내지 50중량% 포함되는 것이 바람직하다.

<22> 본 발명에 따른 리튬 2차 전지 및 그 제조방법에 있어서, 상기 고분자 전해질 전구체가 가교제로서 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드를 더 포함하는 것이 바람직하며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 0.01 내지 50중량% 포함되는 것이 바람직하다.

<23> 본 발명에 따른 리튬 2차 전지 및 그 제조방법에 있어서, 상기 비수계 유기용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 상기 리튬염은 과염소산 리튬(LiClO₄), 사불화붕산 리튬(LiBF₄), 육불화인산 리튬(LiPF₆), 삼불화메탄술포산 리튬(LiCF₃SO₃) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드(LiN(CF₃SO₂)₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것이 바람직하다.

- <24> 또한, 이러한 상기 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액이 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 40 내지 98중량% 포함되는 것이 바람직하다.
- <25> 본 발명에 따른 리튬 2차 전지 및 그 제조방법에 있어서, 상기 절연성 수지 쉬트가 폴리에틸렌 수지 쉬트 또는 폴리프로필렌 수지 쉬트 이고, 공극률이 40 내지 80%이고, 두께가 10 내지 30 μ m인 것이 바람직하다.
- <26> 본 발명에 따른 리튬 2차 전지 및 그 제조방법에 있어서, 상기 고분자 전해질 함유 쉬트의 두께는 10 내지 30 μ m인 것이 바람직하다.
- <27> 본 발명에서는 세퍼레이터로서 망목 구조를 갖는 절연성 수지 쉬트와, 상기 망목 구조내에 겔상의 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 함유 쉬트를 사용한다. 이와 같이 고분자 전해질이 절연성 수지 쉬트의 망목 구조내에 겔 상태로 존재하므로 전해액 누출이 생기지 않을 뿐만 아니라 순수 고체형 전해질을 사용한 경우와 비교하여 이온 이동의 자유도가 크므로 캐소드와 애노드간의 이온 도전이 원활해진다.
- <28> 상기 절연성 수지 쉬트는 고분자 전해질의 지지체 역할을 하면서 세퍼레이터의 강도를 유지하는 기능을 수행한다. 이러한 역할을 하는 구체적인 예로는 폴리에틸렌 쉬트, 폴리프로필렌 수지 쉬트등을 사용한다. 이 때 절연성 수지 쉬트의 두께는 10 내지 30 μ m 이고 공극율이 40 내지 80%인 것이 바람직하며, 절연성 수지 쉬트의 두께가 상기 범위를 벗어나 두꺼운 경우에는 전지 성능이 저하되고, 얇은 경우에는 미세 단락이 발생하는 문제점이 있고, 공극율이 상기 범위를 벗어나 공극율이 적은 경우에는 전지의 성능이 저하되고 큰 경우에는 세퍼레이터의 제조가 어려운 문제점이 발생되므로 바람직하지 못하다.
- <29> 상기 절연성 수지 쉬트내의 망목 구조내에 함유된 고분자 전해질은, 전지내에 상기

화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머와 상기 화학식 2로 표시되는 가교제, 및 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 고분자 전해질 전구체 또는 이러한 고분자 전해질 전구체에 가교제로서 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드를 더 포함하는 고분자 전해질 전구체를 부가한 다음, 이를 열중합하여 만든 것이다.

<30> 이하, 본 발명에 따른 리튬 2차 전지의 제조방법을 살펴보기로 한다.

<31> 먼저, 리튬 2차 전지 제조시 사용되는 통상적인 방법에 따라 캐소드와 애노드를 각각 제조한다. 이 때 캐소드 활물질로는 리튬 금속 복합 산화물, 전이금속 화합물, 설퍼 화합물 등을 사용하며, 애노드 활물질로는 리튬 금속, 탄소재, 흑연재 등을 사용한다.

<32> 상기 과정에 따라 얻어진 캐소드와 애노드 사이에 망목 구조를 하는 절연성 수지 쉬트를 삽입한 다음, 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stack)하여 전극 구조체를 형성한다. 그 후, 이와 같이 형성된 전극 구조체를 전지 케이스에 수납한다. 이어서, 전극 구조체가 수납된 전지 케이스내에 고분자 전해질 전구체 조성물을 주입하여 상기 망목 구조의 절연성 수지 쉬트내에 고분자 전해질 전구체 조성물을 함침시킨다. 여기서 고분자 전해질 전구체 조성물의 주입 과정은 감압 조건하에서 진행하는 것이 유리하다.

<33> 상기 고분자 전해질 전구체는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머, 상기 화학식 2로 표시되는 가교제, 및 리튬염과 유기용매로 이루어진 전해액을 혼합하여 제조된다. 이밖에도 상기 고분자 전해질 조성물에는 열중합개시제를 부가하여 폴리머와 가교제 간의 중합반응을 촉진시킬 수도 있다. 열중합개시제의 구체적인 예로는 아조이소부티로니트릴(AIBN) 등을 이용하며, 이의 함량은 통상적인 수준이다.

<34> 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머는 그 분자량이 5,000 내지

2,000,000이며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 2 내지 10중량% 포함되는 것이 바람직하다. 상기 분자량과 그 함량은 제조되는 용액의 점성과 가교반응 후의 전지 성능을 고려하여 선택된 것이다.

<35> 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 그 분자량이 100 내지 500,000이며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 0.01 내지 50중량% 포함되는 것이 바람직하다. 상기 분자량과 그 함량은 제조되는 용액의 점성과 가교반응 후의 전지 성능을 고려하여 선택된 것이다.

<36> 그리고, 상기 비수계 유기용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 상기 리튬염은 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술포산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것이 바람직하며, 이러한 상기 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액이 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 40 내지 98중량% 포함되는 것이 바람직하다. 전해액의 함량이 98%를 초과하게 되면 가교반응이 일어나지 않으며, 40% 미만인 경우에는 전지 성능이 저하되는 문제점이 발생한다.

<37> 상술한 바와 같은 고분자 전해질 전구체는 고분자 전해질 함유 쉬트의 기계적 강도를 높이기 위하여 가교제로서 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드를 더 포함하는 것이 바람직하며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 0.01 내지 50중량% 포함되는 것이 바람직하다.

<38> 상기 비수계 유기용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이

트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 상기 리튬염은 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술포산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것이 바람직하다.

<39> 또한, 이러한 상기 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액이 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 40 내지 98중량% 포함되는 것이 바람직하다.

<40> 그 후, 고분자 전해질 전구체 조성물이 함침된 망목 구조의 절연성 수지 쉬트가 수납된 전지 케이스를 가열한다. 이 때 가열온도 범위는 중합성 모노머와 가교제의 종류에 따라 약간씩 달라지지만, 60 내지 100℃ 범위에서 이루어진다. 이 때 가열온도 범위가 100℃를 초과하면 전해액이 증발되고, 60℃ 미만이면 가교반응이 진행되지 않는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

<41> 상술한 바와 같은 가열과정을 거치면, 고분자 전해질 전구체 내의 폴리머와 가교제가 중합되어 겔상의 고분자 전해질이 형성되어 고분자 전해질 함유 쉬트가 완성된다. 여기서 고분자 전해질 함유 쉬트의 두께 10 내지 30 μm 인 것이 바람직하며, 만약 고분자 전해질 함유 쉬트의 두께가 30 μm 를 초과하면 전지 성능이 저하되고, 10 μm 미만이면 미세 단락이 발생하는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

<42> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<43> 실시예 1

<44> LiCoO_2 94 중량부, 슈퍼-P 3 중량부 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 3 중량부

를 (N-메틸-2-피롤리돈) 80중량부에 용해하여 캐소드 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 캐소드 활물질 슬러리를 폭이 4.9cm, 두께가 147 μ m인 Al-호일에 도포하고, 이를 건조 및 압연한 뒤 소정 치수로 절단하여 캐소드를 제조하였다.

<45> 메조카본파이버(MCF: Petoca사) 89.8 중량부, 옥살산 0.2 중량부, PVDF 10 중량부를 (N-메틸-2-피롤리돈) 120중량부에 용해하여 애노드 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 애노드 활물질 슬러리를 폭이 5.1cm, 두께가 178 μ m인 구리 호일상에 도포한 다음, 이를 건조 및 압연하고 소정 치수로 절단하여 애노드를 제조하였다.

<46> 상기 과정에 따라 제조된 캐소드와 애노드 사이에, 폭이 5.35cm, 두께가 18 μ m, 공극율이 60%인 폴리에틸렌 세퍼레이터(아사히 카제이 주식회사 제품)을 배치하고, 이를 와인딩(winding)하여 전극 조립체를 만들었다. 이 전극 구조체를 전지 케이스에 넣은 다음, 이를 감압한 다음, 하기 과정에 따라 얻어진 고분자 전해질 전구체 용액 5.6g을 주입하였다.

<47> 고분자 전해질 전구체 용액은, 화학식 1로 표식되는 반복단위를 갖는 폴리머(분자량 1,000,000) (Daiso사로부터 상업적으로 입수 가능) 3g을 UBE사 전해액(1.15M LiPF₆ EC:DMC:DEC=3:3:4 중량비) 97g에 부가하여 녹인 후에 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(분자량330) 1g을 넣고 혼합한 후, 상기 혼합물에 열중합개시제인 AIBN 0.5g을 첨가하여 균일하게 혼합함으로써 제조하였다.

<48> 그 후, 상기 결과물을 70℃의 항온조에 2시간 담그고 가열하여 상기 고분자 전해질 전구체 용액을 이용한 열중합반응을 실시함으로써 두께가 18 μ m인 고분자 전해질 함유 쉬트 및 리튬 2차 전지를 완성하였다.

<49> 실시예 2

<50> 고분자 전해질 전구체 용액 제조시 UBE사 전해액(1.15M LiPF_6 EC:DMC:DEC=3:3:4 중량비)의 함량을 91g으로 줄이고, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 함량을 6g으로 증가시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 리튬 2차 전지를 완성하였다.

<51> 실시예 3

<52> 고분자 전해질 전구체 용액에 n,n-(1,4-페닐렌)비스말레이미드 0.1g을 더 부가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 리튬 2차 전지를 완성하였다.

<53> 실시예 4

<54> 캐소드와 애노드 사이에, 폭이 5.35cm, 두께가 18 μm 인 폴리에틸렌 세퍼레이터(아사히 카제이 주식회사 제품)을 배치하고, 이를 스택킹(stack)하여 전극 조립체를 만든 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 2차 전지를 완성하였다.

<55> 상기 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 리튬 2차 전지에 대하여 표준 충방전 그래프(0.2C 충, 방전)를 도 1에 나타냈으며, 특히 도 2에는 실시예 1에 따라 제조된 리튬 2차 전지의 율별 충방전 특성을 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 실시예 1의 리튬 2차 전지는 1C, 0.5C 및 0.2C 에서의 방전용량이 우수하며, 2C와 같은 고율 조건하에서도 방전용량 특성이 양호하게 유지된다는 것을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<56> 본 발명의 리튬 2차 전지는, 세퍼레이터로서 전자 절연성을 확보할 수 있는 절연성 수지 쉬트의 망목 구조내에 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머와 폴리에틸렌

글리콜디메타크릴레이트를 중합시켜 형성되는 겔 형태의 고분자 전해질이 존재하는 고분자 전해질 함유 쉬트를 이용하여 전극과 전해질 계면간의 저항이 줄어들고 캐소드와 애노드간의 이온 전도가 원활하게 이루어짐으로써 고율 충방전 특성이 개선된다.

<57> 또한, 고분자 전해질의 형성 시에 가교제로서 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드를 더 포함시킴으로써 고분자 전해질 함유 쉬트의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

<58> 본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

【특허청구범위】

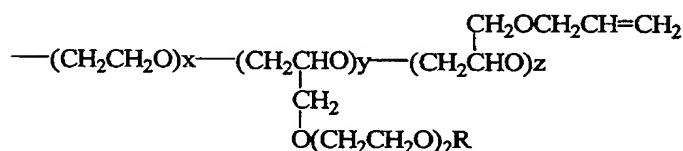
【청구항 1】

캐소드, 애노드 및 이들사이에 개재되어 있는 세퍼레이터를 구비하고 있는 리튬 2차 전지에 있어서,

상기 세퍼레이터가 망목 구조를 갖는 절연성 수지 쉬트로서 상기 망목 구조내로 유지된 겔 상태의 고분자 전해질을 포함하는 고분자 전해질 함유 쉬트이고,

상기 고분자 전해질이 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머, 화학식 2로 표시되는 가교제의 공중합체, 및 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액으로 이루어진 전구체를 중합한 겔상의 고분자 전해질인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

< 화학식 1>



< 화학식 2>



상기 식에서, x는 0.1 내지 0.6, y는 0.1 내지 0.8, z는 0.1 내지 0.8이며, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n은 3 내지 30의 수이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머는 분자량이

5,000 내지 2,000,000이며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 2 내지 10중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 분자량이 100 내지 500,000이며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 0.01 내지 50중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 고분자 전해질 전구체가 가교제로서 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드를 더 포함하는 중합체로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드가 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 0.01 내지 50중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 비수계 유기용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고,

상기 리튬염은 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술폰아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액이 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 40 내지 98중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 절연성 수지 쉬트가 폴리에틸렌 수지 쉬트 또는 폴리프로필렌 수지 쉬트이고, 공극률이 40 내지 80%이고, 두께가 10 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 고분자 전해질 함유 쉬트의 두께가 10 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

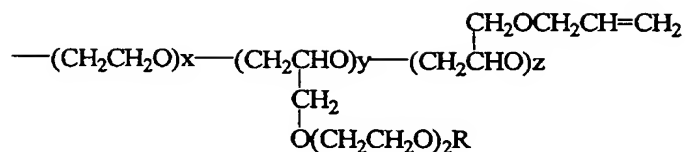
【청구항 10】

(a) 캐소드와 애노드 사이에 망목 구조를 하는 절연성 수지 쉬트를 삽입하여 전극 구조체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣는 단계;

(b) 전극 구조체가 수납된 전지 케이스내에, 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머, 화학식 2로 표시되는 가교제, 및 리튬염과 용매로 이루어진 전해액을 포함하는 고분자 전해질 전구체를 주입하여 상기 망목 구조의 절연성 수지 쉬트내에 고분자 전해질 전구체를 함침시키는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계로부터 얻어진 결과물을 열중합하여 겔상의 고분자 전해질을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제조방법.

< 화학식 1 >



< 화학식 2 >



상기 식에서, x는 0.1 내지 0.6, y는 0.1 내지 0.8, z는 0.1 내지 0.8이며, R은 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, n은 3 내지 30의 수이다.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머는 분자량이 5,000 내지 2,000,000이며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 2 내지 10중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제조방법.

【청구항 12】

제10항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 분자량이 100 내지 500,000이며, 그 함량은 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 0.01 내지 50중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제조방법.

【청구항 13】

제10항에 있어서, 상기 고분자 전해질 전구체가 가교제로서 N,N-(1,4-페닐렌)비스

말레이미드를 더 포함하는 중합체로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제조 방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 N,N-(1,4-페닐렌)비스말레이미드가 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 0.01 내지 50중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제조방법.

【청구항 15】

제10항에 있어서, 상기 비수계 유기용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고,

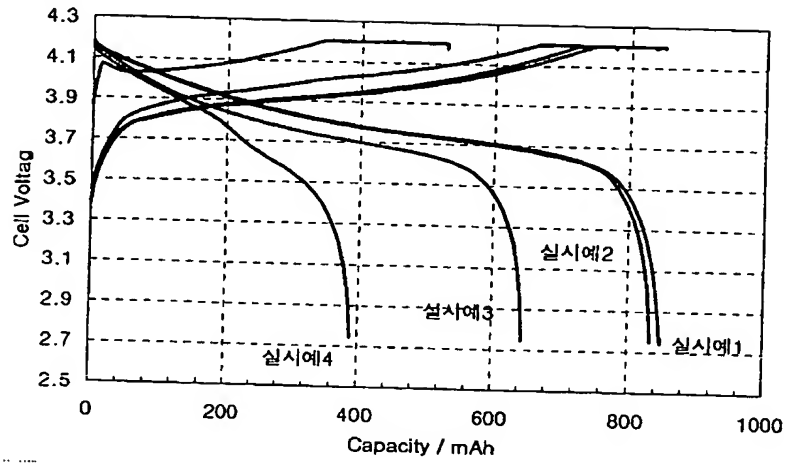
상기 리튬염은 과염소산 리튬(LiClO₄), 사불화붕산 리튬(LiBF₄), 육불화인산 리튬(LiPF₆), 삼불화메탄술포산 리튬(LiCF₃SO₃) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드(LiN(CF₃SO₂)₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제조방법.

【청구항 16】

제10항에 있어서, 상기 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액이 상기 고분자 전해질 전구체 전체 중량에 대하여 40 내지 98중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제조방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】

